



TITLE:

31.ゲル表面でのパターン形成(パターン形成、運動と統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

小貫, 明

CITATION:

小貫, 明. 31.ゲル表面でのパターン形成(パターン形成、運動と統計,研究会報告). 物性研究 1988, 50(3): 420-422

ISSUE DATE:

1988-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93091>

RIGHT:

31. ゲル表面でのパターン形成

基研 小貫 明

1. network の体積相転移

高分子よりできた網目が溶液にひたって膨潤したものをゲルという。このような系では温度、pH、電場などの外場パラメーターを変化させることによって体積変化を相転移として可逆的にひき起こすことができる（主に T. Tanaka at MIT による）。工学的応用研究もさかんになりつつある。この系では大変興味深い様々な現象が発見されており、さらに色々な potentiality がある。理論的には「大変形する弾性体」が「相転移」するという新しい組合せより新開拓面が出てくるといえる。私の気づくところのいくつかの新味のある問題をあげてみよう。

- (1) 相転移に伴う弾性的な大変形の動力学。
- (2) 膨潤時の表面のしわ状パターン。脳のしわと類似のものであり、弾性論的解明は大変面白い。
- (3) 弾性エネルギーの重要な場合の2相状態でのドメイン構造。一軸的にひっぱればシリンダー的ドメイン、ちぢめればラメラ的ドメインが考えられる。
- (4) 一軸変形やシェア変形などの異方的変形下での臨界現象（statics and dynamics）も興味あるものである。異方的弾性エネルギーがどのような役割を果たすか？この系では光散乱が重要な実験手段となる。
- (5) 転移が連続的になるいわゆる臨界点と光散乱の発散する点（cloud point もしくは spinodal point）は必ずしも一致しない。spinodal line は不安定領域にかなりはいったところに存在する！シェア変形がゆらぎを抑制するともいえるし、力学的不安定と熱力学的不安定の微妙な違いといってもいい。

2. 理論的枠組み

網目の自由エネルギーは、高分子と溶液の相互作用等からくる「網目密度 ϕ のみに依存した部分」と「弾性部分」からなっている。前者は臨界点近くでは Ginzburg-Landau タイプのものになる。これを $F_{GL}(\phi)$ と書こう。後者 (F_{el} と書く) の扱いが大変重要な key point となる。私は次のようにおく。(Kubo-Rivlin's form)。

$$F_{el}/k_B T = \frac{1}{2} \nu_0 \int d\mathbf{r}_0 \sum_{i,j} (\partial x_i / \partial x_j^0)^2 \quad (1)$$

ここで $\{x_i\}$ は変形したゲルの場所を示し、 $\{x_i^0\}$ はある等方的基準状態 (relaxed state) での位置である。積分は relaxed state でおこなう。 ν_0 は基準状態の chain の密度。さらに密度 ϕ は変位テンソル $\partial x_i / \partial x_j^0$ の determinant と次の式で結びついている。

$$\phi_0 / \phi = \text{Det}\{\partial x_i / \partial x_j^0\}. \quad (2)$$

ここで ϕ_0 は relaxed state での密度である。さて次にストレステンソル Π_{ij} を導入する。これは ϕ とその微分 $\nabla\phi$ のみに依存した部分 $\Pi_{ij}^{(1)}$ と弾性部分 $\Pi_{ij}^{(2)}$ よりなる。ここで

$$\Pi_{ij}^{(2)} = -k_B T \nu_0 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \sum_n \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_n^0} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial x_n^0} \right). \quad (3)$$

つりあいの状態では $\sum_j \partial_j \Pi_{ij} = 0$ となる。

3. 表面パターン

田中グループは swell 中のゲルの表面にカスプ状のパターンが形成されることを見いだした (図1)。このパターンは下面を壁にはりつけたゲルの上面でも観測された。後者の場合は Gibbs free energy G の最小の平衡状態として実現される。私は、 $G(= F_{el} + F_{GL} + \pi V, \pi : \text{osmotic pressure})$ を最小化するパターンを考えた。この条件はつりあいの条件 $\nabla \cdot \Pi = 0$ と等価であることが証明できる。結論として図2のようなパターンができる。下図のように周期的にゲルのたたみこみ (folding) がおこる。脳における類似パターンを想起していただきたい。この folding がおこる条件として、

(i) gel は側壁から圧縮されている。⇒ uniaxially stretched gel.

(ii) folding によって生じる密度の変動による G の増加が小さい。⇒ 圧縮・膨張が容易におこる温度領域にある。(folded region の下端部は強く圧縮されてしまう。)

パターンの波長 L_{\perp} そして folding の深さ d は、ゲルの厚み L_{\parallel} や温度から一意的に決まるはずである (実験はそのことを示している)。現在までの計算によると L_{\perp} は線型近似に基づく計算スキームでも決まる。しかし d は非線型の扱いではじめて決まると思われる。ちなみに、上記パターン計算で考えた数字は、弾性体のわれめ・破壊の扱いで開発されてきたものとほぼおなじものであった。いずれの場合も面の singularity が大きな弾性変形を生み出している。この意味でゲルでのパターンの動力学はわれめの動力学とも結びついていると考える。私の現在の計算はすべて解析的なものであり一部しか発表していないが、ごく最近になって、関本氏 (九大) や Hwa-Kardar (MIT) らによってシミュレーションがなされつつある。

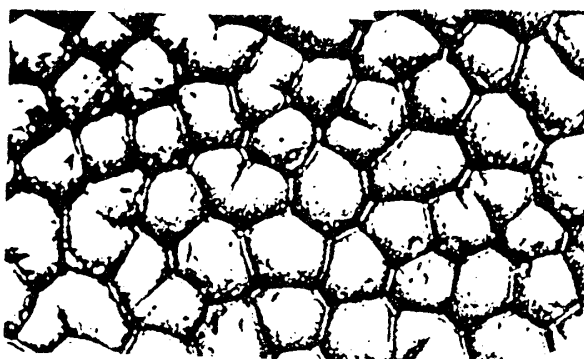


図1 1986年11月に田中氏 (MIT) よりもらったゲル表面の写真。

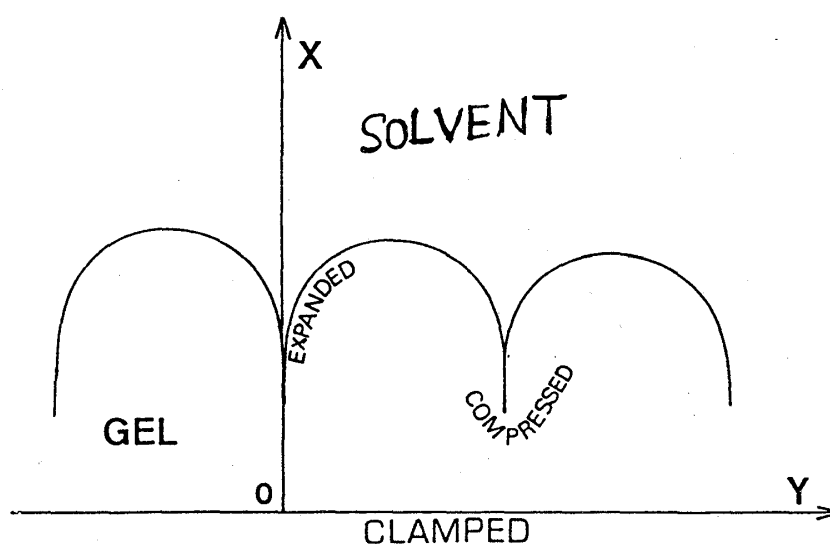


図2 計算されたゲルパターン。表面が周期的にたたみこまれはり合わされる。
(概要は J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 703)